

30.3.2004

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

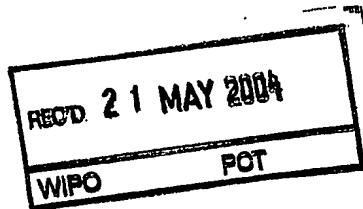
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-106047
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2003-106047]

出願人 関西ペイント株式会社
Applicant(s):

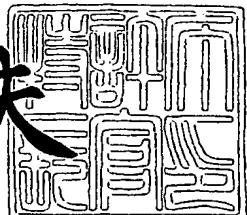


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月30日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 10872
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 5/00
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント
株式会社内
【氏名】 飯島 英基
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント
株式会社内
【氏名】 神門 孝司
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番地 関西ペイント株式会社内
【氏名】 脊戸土井 成貴
【特許出願人】
【識別番号】 000001409
【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社
【代表者】 世羅 勝也
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000550
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

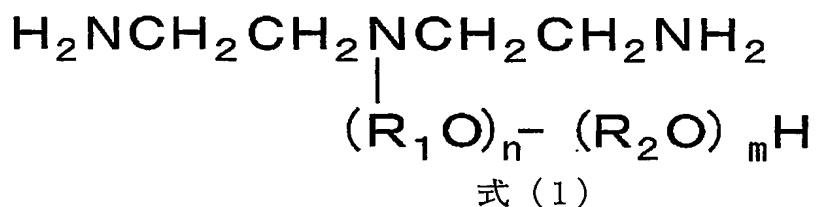
【発明の名称】

カチオン電着塗料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の式(1)で示される化合物(a₁)とモノエポキシシラン(a₂)を、両成分のモル比で、化合物(a₁)／モノエポキシシラン(a₂)=1/9～9/1の割合で反応して得られる数平均分子量が250～10,000の重付加体(A)を含有するカチオン電着塗料。

【化1】



(式中、R₁、R₂はC₂H₄又はC₃H₆を表し、nは1以上の整数、mは0以上の整数を示す)

【請求項2】 重付加体(A)、エポキシ当量が180～3000のエポキシ樹脂にアミノ基含有化合物を付加して得られるアミノ基含有エポキシ樹脂(B)、ブロック化ポリイソシアネート(C)を含有するカチオン電着塗料であって、各成分の固形分合計を基準にして、重付加体(A)を0.1～20重量%、アミノ基含有エポキシ樹脂(B)を5～85重量%、ブロック化ポリイソシアネート(C)を10～40重量%含有するカチオン電着塗料。

【請求項3】 重付加体(A)に、固形分1g当たりのmgKOH換算で10～100の中和価となるように有機酸を加えた後、水分散して得られた水分散体(A₁)であって、カチオン電着塗料の固形分100重量部に対して、水分散体(A₁)を0.1～20重量部添加して得られたカチオン電着塗料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載のカチオン電着塗料を用いて電着塗装された塗装物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、仕上り性、耐ハジキ性などの塗装作業

性、及び上塗り塗料との付着性に優れる表面調整剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 カチオン電着塗料は主に、自動車ボディや部品を始め幅広い用途に使用されており、従来から種々の特性を有するものが開発されている。

【0003】

カチオン電着塗料に要求される機能として、仕上がり性、耐ハジキ性、水跡性、ドライコンタミ性などの塗装作業性、及び上塗り塗料との付着性が挙げられ、特に複雑形状の自動車ボディをライン塗装する際には重要項目である。

そこで上記の重要な項目を向上するために、カチオン電着塗料中に表面調整剤を添加する方法がとられている。その添加方法として、以下の方法（1）、方法（2）がある。

【0004】

方法（1）：表面調整剤を塗料に練り込んでエマルションとする方法である。これは表面調整剤をアミン付加工ポキシ樹脂などの基体樹脂、ブロックポリイソシアネート化合物などの硬化剤、その他の添加剤とともに分散し、エマルションを作成した後、そのエマルション及び顔料分散ペーストを用いてカチオン電着塗料を作成する方法である。

【0005】

方法（2）：エマルション及び顔料分散ペーストを用いてカチオン電着塗料の浴を作成し、その浴に表面調整剤を添加する方法である。

【0006】

上記の方法（1）は、表面調整剤を基体樹脂や硬化剤とともにエマルション化するため、エマルションの分散性が低下しエマルション粒径が増大することから塗料安定性を損なったり、仕上がり性や防食性の低下を招くことがあった。

方法（2）の場合は、カチオン電着塗料の浴や形成した塗膜になじまないことがあり、フィルターやUFの閉塞などの設備不具合、シーラーの脱落、中・上塗り塗料の剥がれやハジキなど心配点があった。

【0007】

従来の発明に、加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物を水分散化したカチオン電着性ゲル化微粒子に関する発明があり、該ゲル化微粒子は表面調整効果によるハジキ防止効果、また特開6-16818号公報における第11-13ページのゲル化微粒子製造例においてゲル化の手前の溶液は、カチオン電着塗料に後添加してハジキ防止効果があることが、前記公報の出願後に見出されている（方法（2）が適用できる）。しかし長期においてカチオン電着塗料を攪拌すると塗面の仕上り性の低下や、塗料安定性を損なうなどの問題があった【特許文献1】。

【0008】

他に、ポリオキシメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコールなどのアルキレン系ポリエーテルポリオール；ビスフェノール単独、もしくはビスフェノールとグリコールとを併用してなる芳香環含有ポリエーテルポリオールなどのポリエーテルポリオールを含有するカチオン電着塗料で、仕上り性や防食性を低下する事がない表面調整剤に関する発明がある【特許文献2】。

【0009】

しかし上記の添加剤は、カチオン電着塗料の浴に添加することができないので、（方法（2）が適用できない）ハジキ防止効果を改善するのに微調整ができない。また多量に添加すると、シーラーの付着性の低下や上塗り塗料との付着性を低下することがあった。

【0010】

他に、疎水性のアクリル樹脂と、特定の分子量分布およびHLBを有する高級アルコールのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド付加物を含有して、油ハジキ、乾きムラおよび水跡の発生を防止し得る発明がある【特許文献3】。しかし上記の発明ではエマルションの組成である疎水性のアクリル樹脂、又は特定の分子量分布およびHLBを有する高級アルコールのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド付加物の2種類を加えなければならないこと、また2種類の配合比率によって、油ハジキ、乾きムラなどの塗装作業性が容易に低下することがある。

【0011】

他に、アクリル樹脂を含有せず、ポリエーテル鎖を有するアミノエーテル変性エポキシを含有する電着塗料組成物で、塗料の製造方法の自由度を向上させる発明がある【特許文献4】。

【0012】

この表面調整剤は、ジエポキシとアミノポリエーテルとを反応させて得られる数平均分子量が20,000～100,000であり、方法(2)の塗料への後添加が可能である。

【0013】

しかしマイルドな塗料攪拌（例えば、ラボの缶や小スケールのタンク）では安定であるが、塗装ラインにおいてフィルターやUF濾過などのシェアが長期にかかったときには、表面調整剤の一部が凝集してフィルターやUF膜の閉塞、塗面にブツが付着するなどの不具合が生じことがある。

【0014】

そこで方法(1)、方法(2)の両方の添加方式が可能であり、かつ仕上がり性、耐ハジキ性、水跡性、ドライコンタミ性などの塗装作業性、上塗り塗料との付着性、塗装ラインでの塗料安定性、硬化性、防食性などのバランスのとれた表面調整剤が求められていた。

【0015】**【特許文献1】**

特開6-16818号公報

【特許文献2】

特開2001-3005号公報

【特許文献3】

特開2001-288407号公報

【特許文献4】

特開2002-294165号公報

【0016】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研

究を重ねた結果、特定のポリエーテルポリアミンとモノエポキシランを反応させてなる数分子量250～10,000の範囲の重付加体が、表面調整剤を塗料に練り込んでエマルションとする方法、カチオン電着塗料の浴を作成し、その後に表面調整剤を添加する方法のいずれの添加方法が可能であり、仕上がり性、耐ハジキ性、水跡性、ドライコンタミ性などの塗装作業性、上塗り塗料との付着性、塗装ラインでの塗料安定性、硬化性、防食性などに優れる表面調整剤を見出した。

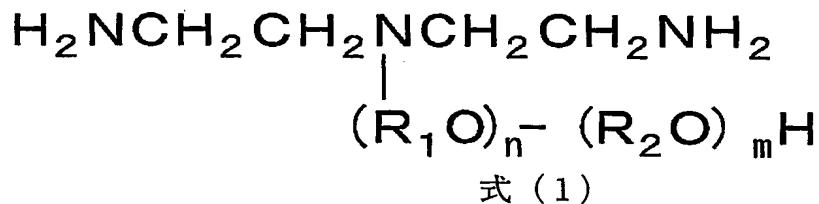
【0017】

即ち、本発明は、

1. 以下の式(1)で示される化合物(a₁)とモノエポキシラン(a₂)を、両成分のモル比で、化合物(a₁)／モノエポキシラン(a₂)=1／9～9／1の割合で反応して得られる数平均分子量が250～10,000の重付加体(A)を含有するカチオン電着塗料、

【0018】

【化2】



(式中、R₁、R₂はC₂H₄又はC₃H₆を表し、nは1以上の整数、mは0以上の整数を示す)

2. 重付加体(A)、エポキシ当量が180～3000のエポキシ樹脂にアミノ基含有化合物を付加して得られるアミノ基含有エポキシ樹脂(B)、ブロック化ポリイソシアネート(C)を含有するカチオン電着塗料であって、各成分の固形分合計を基準にして、重付加体(A)を0.1～20重量%、アミノ基含有エポキシ樹脂(B)を5～85重量%、ブロック化ポリイソシアネート(C)を10～40重量%含有するカチオン電着塗料、

3. 重付加体(A)に、固形分1g当たりのmgKOH換算で10～100の中和価となるように有機酸をえた後、水分散して得られた水分散体(A₁)であつ

て、カチオン電着塗料の固形分100重量部に対して、水分散体（A₁）を0.1～2.0重量部添加して得られたカチオン電着塗料、

4. 1項～3項のいずれか1項に記載のカチオン電着塗料を用いて電着塗装された塗装物品、に関する。

【0019】

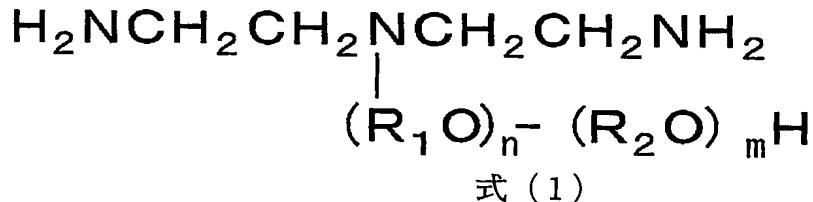
【発明の実施の形態】 本発明のカチオン電着塗料は、表面調整剤として重付加体を含有するものである。

【0020】

重付加体（A）：重付加体（A）は、特定のポリエーテルポリアミン、即ち、以下の式（1）で示される化合物（a₁）とモノエポキシラン（a₂）を、両成分のモル比で、化合物（a₁）／モノエポキシラン（a₂）=1／9～9／1の割合で反応して得られる重付加体（A）である。

【0021】

【化3】



（式中、R₁、R₂はC₂H₄、又はC₃H₆を表し、nは1以上の整数、mは0以上の整数を示す）

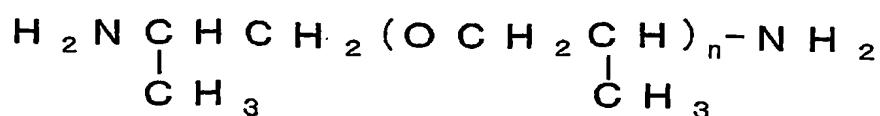
上記の化合物（a₁）の具体例としては、サンアミールAP（三洋化成社製、商品名）が好適に使用できる。

【0022】

また式（2）で表されるジェファーミンD（ハンツマン社製、商品名）も用いることができる。

【0023】

【化4】 式（2）

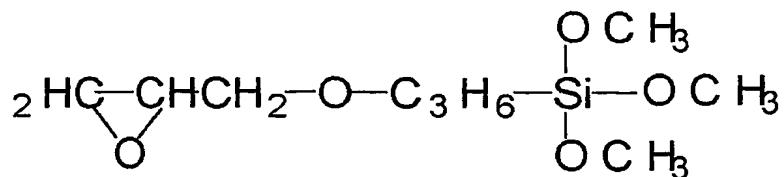


モノエポキシシラン (a₂) は、例えば、以下の式 (3) ~ 式 (11) で表される化合物が挙げられる。

【0024】

【化5】

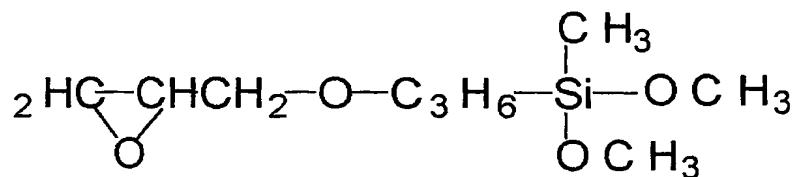
式 (3)



【0025】

【化6】

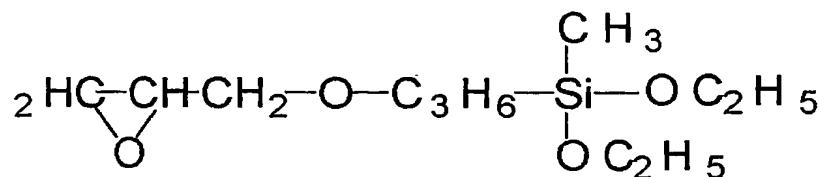
式 (4)



【0026】

【化7】

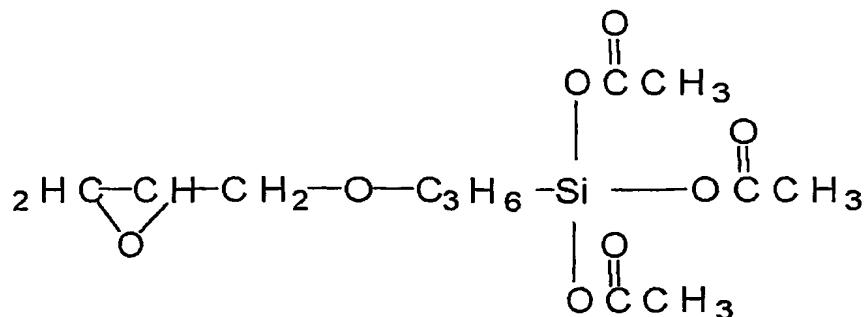
式 (5)



【0027】

【化8】

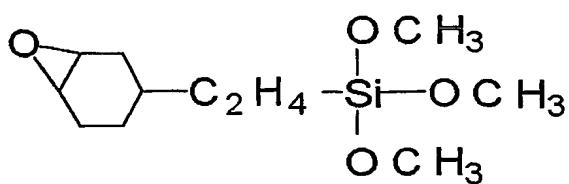
式 (6)



【0028】

【化9】

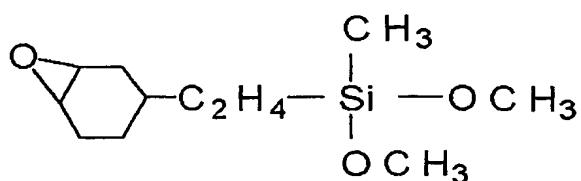
式(7)



【0029】

【化10】

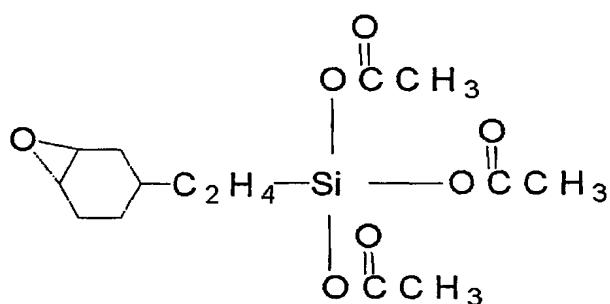
式(8)



【0030】

【化11】

式(9)



化合物(a₁)と上記のモノエポキシシラン(a₂)の配合割合は、両成分のモル比で、化合物(a₁)／モノエポキシシラン(a₂) = 1／9～9／1の割合で反応することができる。

【0031】

重付加体(A)の製造方法としては、化合物(a₁)を50～130℃、好ましくは70～110℃にてモノエポキシシラン(a₂)、さらに好ましくは有機溶剤を加えて30分間～6時間、好ましくは1～3時間攪拌しながら反応させることによって、数平均分子量が250～10,000、好ましくは1,000～3,000の重付加体(A)を製造することができる。

【0032】

上記の範囲の数平均分子量であると、塗装ラインにおいてフィルターやUF濾過などのシェアが長期にかかったときでも安定しており、フィルターやUF膜の

閉塞や塗面にブツが付着するなどの不具合が生じない。ここで数平均分子量が10,000を越えると長期にシェアがかかった時の安定性が劣り、数平均分子量が250未満であると表面調整効果が不足して塗面にハジキが発生し易くなる。

【0033】

この重付加体（A）は、以下に述べる基体樹脂や硬化剤、その他の添加剤とともに分散してエマルションとした後、カチオン電着塗料とすることができます。

また重付加体（A）を有機酸、例えば、酢酸、ギ酸、又はこれらの混合物で中和し、さらに水を加えて分散することによって水分散体（A₁）とすることができます。この水分散体（A₁）は、カチオン電着塗料の浴に後から添加することができ、例えば、塗装ラインの休憩時間、休日などに添加することができる、表面調整の効果を徐々に見ることもできる。

【0034】

上記の有機酸の使用量は、中和価としては樹脂固形分合計1g当たりのmg KOH換算で10～100、好みしくは20～70、さらに好みしくは30～50の範囲がよい。中和価10以下では水分散体とすることはできず、塗料への後添加に不具合がある。また中和価が100を越えると、添加した塗料のMEQ（酸濃度）が上昇するためクーロン効率が低下し、通電するのに増膜しないなどの不具合や、g材塗装においてピンホールが発生したりする。

【0035】

次に、カチオン電着塗料の主成分である基体樹脂、及び硬化剤、その他の添加剤について述べる。

【0036】

基体樹脂（B）：

基体樹脂に用いるエポキシ樹脂の平均分子量としては、特に通常と異ならず、平均分子量で1,000～10,000、さらには2,000～5,000が好みしく、基体樹脂の平均分子量が10,000を超える場合には樹脂粘度が高くなり、焼き付け時の熱流動性の低下により電着塗膜の仕上がり性において不具合を生じ、平均分子量が1,000未満の場合にはアミン付加量によるアミン価の調整が困難であり、エマルション分散性の低下の不具合を生じる。

【0037】

エポキシ樹脂に付加するアミン化合物としては、1級アミノ基を含有し、かつアミン価が30～70mg KOH/g樹脂固形分の範囲、好ましくは40～60mg KOH/g樹脂固形分以下とすることが好ましい。変性量としては可塑化に必要な最少量に留める必要があり、エポキシ樹脂100重量部に対し5～50重量部、さらには10～30重量部が好ましい。

【0038】

また基体樹脂は、従来からの変性剤を用いたものを使用することもできるが、好ましい変性剤としてエポキシ基と反応したキシレンホルムアルデヒド樹脂変性のアミノ基含有エポキシ樹脂、ポリオール変性のアミノ基含有エポキシ樹脂、が挙げられる。

【0039】

キシレンホルムアルデヒド樹脂変性のアミノ基含有エポキシ樹脂とは、エポキシ当量が180～3000のエポキシ樹脂にキシレンホルムアルデヒド樹脂、及びアミノ基含有化合物を反応させてなるアミノ基含有エポキシ樹脂である。

【0040】

基体樹脂の出発材料として用いられるエポキシ樹脂としては、塗膜の防食性等の観点から、特に、ポリフェノール化合物とエピハロヒドリン、例えば、エピクロルヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂が好適である。

【0041】

該エポキシ樹脂の形成のために用い得るポリフェノール化合物としては、従來のものと同様のものが使用でき、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン(ビスフェノールA)、4,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4-ジヒドロキシジフェニルスルホン(ビスフェノールS)、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等を挙げること

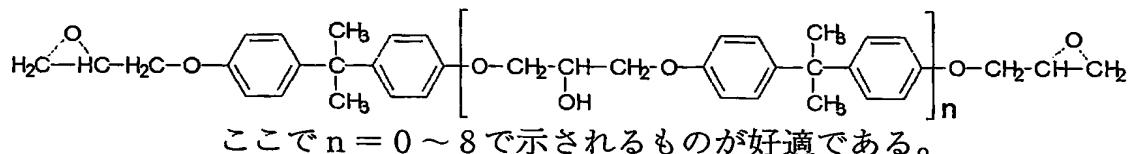
ができる。

【0042】

また、ポリフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂としては、中でも、ビスフェノールAから誘導される下記式

【0043】

【化12】



【0044】

エポキシ樹脂は、一般に180～3,000、好ましくは200～2,000であり、さらに好ましくは400～1,500の範囲内のエポキシ当量を有することができ、また、一般に少なくとも200、特に400～4,000、さらに特に800～2,500の範囲内の数平均分子量を有するものが適している。

【0045】

かかるエポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）からエピコート828EL、同左1002、同左1004、同左1007なる商品名で販売されているものが挙げられる。

【0046】

キシレンホルムアルデヒド樹脂は、上記、エポキシ樹脂の内部の可塑化（変性）に役立つものであり、例えば、キシレン、ホルムアルデヒド、及び場合によりフェノール類を酸性触媒の存在下に縮合反応させることにより製造することができる。

【0047】

上記のホルムアルデヒドとしては、工業的に入手容易なホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のホルムアルデヒドを発生する化合物などを例示することができる。

【0048】

さらに、上記のフェノール類には2個又は3個の反応サイトを持つ1価もしく

は2価のフェノール性化合物が包含され、具体的には、例えばフェノール、クレゾール類、パラーオクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノールプロパン、ビスフェノールメタン、レゾルシン、ピロカテコール、ハイドロキノン、パラ-tert-ブチルフェノール、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、パラーフェニルフェノール等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上の組合わせて用いることができる。この中で特に、フェノール、クレゾール類が好適である。

【0049】

以上に述べたキシレン、ホルムアルデヒド、及び場合によりフェノール類の縮合反応に使用される酸性触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等が挙げられるが、一般的には、特に硫酸が好適である。その使用量は、通常、ホルムアルデヒド水溶液中の水により希釈されるので、水溶液中の濃度として10～50重量%の範囲内とすることができる。

【0050】

縮合反応は、例えば、反応系に存在するキシレン、フェノール類、水、ホルマリン等が還流する温度、通常、約80～約100℃の温度に加熱することにより行うことができ、通常、2～6時間程度で終了させることができる。

【0051】

上記の条件下に、キシレンとホルムアルデヒド、及び場合によりフェノール類を酸性触媒の存在下で加熱反応させることによって、キシレンホルムアルデヒド樹脂を得ることができる。

【0052】

かくして得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂は、一般に、20～50, 000センチポイズ(25℃)、好ましくは30～15, 000センチポイズ(25℃)の範囲内の粘度を有することができ、そして一般に100～50, 000、特に200～10, 000の範囲内の水酸基当量を有していることが好ましい。

【0053】

アミノ基含有化合物はエポキシ樹脂にアミノ基を導入して、該エポキシ樹脂を

カチオン化するためのカチオン性付与成分であり、エポキシ基と反応する活性水素を少なくとも1個含有するものが用いられる。

【0054】

そのような目的で使用されるアミノ基含有化合物としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミンなどのモノー、もしくはジーアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、ジ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、トリ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、モノメチルアミノエタノール、モノエチルアミノエタノールなどのアルカノールアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペントミン、ペントエチレンヘキサミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのアルキレンポリアミン及びこれらのポリアミンのケチミン化物；エチレンイミン、プロピレンイミンなどのアルキレンイミン；ピペラジン、モルホリン、ピラジンなどの環状アミンなどが挙げられる。

【0055】

基体樹脂は、前記のエポキシ樹脂に、キシレンホルムアルデヒド樹脂及びアミノ基含有化合物をそれ自体既知の方法で反応させることにより製造することができる。エポキシ樹脂に対するキシレンホルムアルデヒド樹脂及びアミノ基含有化合物の反応は任意の順序で行うことができるが、一般には、エポキシ樹脂に対して、キシレンホルムアルデヒド樹脂及びアミノ基含有化合物を同時に反応させるのが好適である。

【0056】

上記の付加反応は、通常、適当な溶媒中で、約80～約170℃、好ましくは約90～約150℃の温度で1～6時間程度、好ましくは1～5時間程度行うことができる。上記の溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサンなどの炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチ

ルアミルケトンなどのケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i s o - プロパノールなどのアルコール系；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0057】

上記の付加反応における各反応成分の使用割合は、厳密に制限されるものではなく、塗料組成物の用途等に応じて適宜変えることができるが、エポキシ樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂及びアミノ基含有化合物の3成分の合計固形分重量を基準にして以下の範囲内が適当である。

【0058】

エポキシ樹脂は、一般に50～90重量%、好ましくは50～85重量%；キシレンホルムアルデヒド樹脂は、一般に5～45重量%、好ましくは6～43重量%；アミノ基含有化合物は、一般に5～25重量%、好ましくは6～20重量%の範囲が好ましい。

【0059】

また、エポキシ樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂及びアミノ基含有化合物に加えてさらに、複数の活性水素基を含有する化合物にカプロラクトンを付加して得られるポリオール化合物を反応させてなる樹脂を基体樹脂として使用することもできる。

【0060】

ポリオール化合物は、上記のエポキシ樹脂の内部の可塑化（変性）のために使用されるものであり、複数の活性水素基を含有する化合物にカプロラクトンを付加することにより製造される。

【0061】

活性水素基は少なくとも1個の活性水素を含有する原子団を意味し、例えば、アルコール性水酸基、第1級アミノ基、第2級アミノ基などが含まれる。しかし、かかる活性水素基を1分子中に複数個含有する化合物としては、例えば、低分子量ポリオール、線状又は分枝状のポリエーテルポリオール、線状又は分枝状のポリエステルポリオール、第1級アミノ基及び／又は第2級アミノ基を含有するアミノ化合物、或いは第1級アミノ基及び／又は第2級アミノ基と水酸基と

を併用するヒドロキシアミン化合物などが挙げられる。

【0062】

これらの活性水素基含有化合物は、一般に62～5,000、好ましくは62～4,000、さらに好ましくは62～1,500の範囲内の数平均分子量を有することができる。また、活性水素基含有化合物は、1分子あたり、平均して、少なくとも2個かつ30個未満、特に2～10個の活性水素基を含有するものが好適である。

【0063】

複数の活性水素基を含有する化合物のうち、特に、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレンゴリコール、水素化ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(エチレン・プロピレン)グリコール、ビスフェノールAエチレングリコールエーテル、ビスフェノールAポリプロピレングリコールエーテルよりなる群から選ばれるものが好適である。

【0064】

他方、複数の活性水素基を含有する化合物に付加しうるカプロラクトンとしては、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトンなどが挙げられ、特に ϵ -カプロラクトンが好適である。

【0065】

上記の複数の活性水素基を含有する化合物とカプロラクトンの付加反応はそれ自体既知の方法で行うことができる。具体的には、例えば、テトラブトキシチタン、テトラプロポキシチタン等のチタン化合物、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート等の有機錫化合物；塩化第1錫などの金属化合物のような触媒の存在下に、複数の活性水素基を含有する化合物とカプロラクトンとを約100～約250℃の温度で約1～約15時間加熱することにより行うことができる。

【0066】

かくして得られるポリオール化合物は、複数の活性水素基を有する化合物に基づく高い可塑化性能と、（ポリ）カプロラクトンに基づくエポキシ樹脂に対する高い相溶性と、末端水素基による高い反応性とを兼備しており、塗料用のエポキシ樹脂の内部の可塑化剤として極めて有用である。

【0067】

ポリオール化合物は、一般に、カプロラクトンに由来する単位を合計で20～95重量%、好ましくは25～90重量%の範囲内で含有することができ、また、一般に300～10,000、好ましくは400～5,000の範囲内の数平均分子量を有することができる。

【0068】

上記のポリオール化合物を追加の反応成分として用いる樹脂の製造は、前記の場合と同様にして行うことができ、一般には、エポキシ樹脂に、キシレンホルムアルデヒド樹脂、アミノ基含有化合物及びポリオール化合物を同時に反応させるのが好適である。

【0069】

上記の反応における各反応成分の使用割合は、厳密に制限されるものではなく、カチオン性塗料組成物の用途等に応じて適宜変えることができるが、エポキシ樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、アミノ基含有化合物及びポリオール化合物の4成分の合計固形分重量を基準にして以下の範囲内が適当である。

エポキシ樹脂は、一般に50～85重量%、好ましくは50～80重量%；キシレンホルムアルデヒド樹脂は、一般に5～45重量%、好ましくは6～40重量%；アミノ基含有化合物は、一般に5～25重量%、好ましくは6～20重量%；ポリオール化合物は、一般に1～20重量%、好ましくは2～15重量%がよい。

【0070】

上記のアミノ基含有化合物とキシレンホルムアルデヒド樹脂及び／又はポリオール化合物のエポキシ樹脂への付加反応は、通常、適当な溶媒中で、約80～約170℃、好ましくは約90～約150℃の温度で1～6時間程度、好ましくは1～5時間程度で行なうことができる。

【0071】

上記の変性剤の使用割合は、厳密に制限されるものではなく、塗料の用途等に応じて適宜変えることができるが、エポキシ樹脂の固形分重量を基準にして5～50重量%、好ましくは10～30重量%の範囲内が適当である。

【0072】

硬化剤（C）：

硬化剤（C）は、ポリイソシアネート化合物とブロック剤とのほぼ化学理論量での付加反応生成物であるブロック化ポリイソシアネート化合物が硬化性、防食性の面から好ましい。

【0073】

ここで使用されるポリイソシアネート化合物としては、従来からあるものが使用でき、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（通常「MDI」と呼ばれる）、クルドMDI、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂肪族又は脂環族のポリイソシアネート化合物；

これらのポリイソシアネート化合物の環化重合体、イソシアネートビュレット体；これらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物などを挙げることができる。これらはそれぞれ単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

【0074】

一方、前記イソシアネートブロック剤は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックポリイソシアネート化合物は常温において安定であるが、塗膜の焼付け温度（通常約100～200℃）に加熱した際、ブロック剤が解離して遊離のイソ

シアネート基を再生しうるものであることが望ましい。

【0075】

このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ- t -ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げることができる。

【0076】

これらのブロック剤の他に、互いに反応性の異なる2個の水酸基を有する分子量76～150のジオール、及び分子量106～500のカルボキシル基含有ジオールをブロック剤として用いたブロックポリイソシアネートを用いることもできる。

【0077】

上記、ジオールは、反応性の異なる2個の水酸基、例えば、1級水酸基と2級水酸基、1級水酸基と3級水酸基、2級水酸基と3級水酸基との組み合わせの2個の水酸基を有し、且つ76～150の分子量を有するものであり、例えば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、3-メチル-4,3-ペンタンジオール、3-メチル-4,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,5-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジオールなどの反応性の異なる2個の水酸基を有するジオール類を挙げることができる。

【0078】

なかでもプロピレングリコールがブロック化ポリイソシアネートの反応性、加熱減量の低減、塗料の貯蔵安定性などの観点から好適である。これらのジオールは、通常、反応性の高いほうの水酸基からイソシアネート基と反応しイソシアネー

ト基をブロック化する。

【0079】

上記のカルボキシル基含有ジオールには、分子量106～500のカルボキシル基含有ジオールが含まれ、分子中にカルボキシル基を有することによって、低温解離性が向上し低温での硬化性を向上させることができ、特に、硬化触媒として、有機錫化合物を使用した場合に低温での硬化性を大きく向上させることができる。

【0080】

カルボキシル基含有ジオールとしては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、ジメチロール吉草酸、グリセリン酸等を挙げることができる。

【0081】

重付加体（A）のカチオン電着塗料への添加方法は、上記のアミノ基含有エポキシ樹脂（B）、ブロック化ポリイソシアネート（C）、その他の添加剤とともに分散し、エマルションを作成した後、そのエマルション及び顔料分散ペーストを用いてカチオン電着塗料を作成する方法が挙げられる。

【0082】

重付加体（A）、エポキシ当量が180～3000のエポキシ樹脂にアミノ基含有化合物を付加して得られるアミノ基含有エポキシ樹脂（B）、ブロック化ポリイソシアネート（C）を含有するカチオン電着塗料であって、各成分を配合後、十分に混ぜ合わせて溶解ワニスを作成し、それを、ぎ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、クエン酸、リンゴ酸、スルファミン酸などから選ばれる中和剤の1種または併用したものにより水分散し、カチオン電着塗料用エマルションが得ることができる。

【0083】

またエマルション及び顔料分散ペーストを用いてカチオン電着塗料の浴を作成し、その後に重付加体（A）に、中和当量として、重付加体（A）の固形分1g当たりのmg KOH換算で10～100、好ましくは20～70、さらに好ましくは30～50の範囲となるように酢酸、ギ酸、乳酸、リン酸などの有機酸で中

和して水分散体（A₁）とし、あらかじめ作成しておいたカチオン電着塗料の浴に添加する方法もある。

【0084】

本発明のカチオン電着塗料は、必要に応じて、従来から既知の着色顔料、体质顔料、有機溶剤、顔料分散剤、表面調整剤などを配合することができる。

【0085】

上記、カチオン電着塗装によって所望の基材表面に塗装することができる。電着塗装は、一般には、固体分濃度が約5.0～40重量%となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5～9.0の範囲内に調整したカチオン電着塗料組成物浴を、通常、浴温15～35℃に調整し、負荷電圧100～400Vの条件で行うことができる。

【0086】

該組成物を用いて形成し得るカチオン電着塗膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般的には、硬化塗膜に基づいて10～40μmの範囲内が好ましい。また、塗膜の焼き付け温度は、被塗物表面で一般に120～200℃の範囲、好ましくは140～180℃温度が適しており、焼き付け時間は5～60分、好ましくは10～30分程度、被塗物表面が保持されることが好ましい。

【0087】

また本発明のカチオン電着塗料は、カチオン電着塗装以外に、溶剤型塗料として静電塗装、ロール塗装等により鋼板の防食プライマーとして使用できる。またロック化イソシアネート硬化剤の代わりに2液型常乾塗料又は接着剤としての使用も可能である。

【0088】

【発明の効果】 重付加体（A）及び／又は水分散体（A₁）を含有するカチオン電着塗料は、塗面の仕上がり性、耐ハジキ性、水跡性、ドライコンタミ性などの塗装作業性、及び上塗り塗料との付着性が挙げられ、特に複雑形状の自動車ボディをライン塗装する場合には、水分散体（A₁）としてラインサイドから添加することができるため、塗装作業性の改良や調整が容易になった。

またカチオン電着塗料中の顔料分を5重量%～18重量%まで下げた場合には

、塗料の沈降性や再分散性は向上するが塗面がハジキ易い傾向がある。しかし重付加体（A）及び／又は水分散体（A₁）が防食性を低下させないため、カチオン電着塗料中に0.1～20重量部の幅広い添加量が可能となった。

【0089】

【実施例】 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0090】

重付加体（A）の製造：

製造例1

反応容器に、「TAP-40」（商品名、三洋化成社製、ポリエーテルアミン、分子量約2300）1150部、「KBM-403」（商品名、信越化学社製、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、分子量約240）240部及びエチレングリコールモノブチルエーテル345部を加え、90℃に昇温した。この温度を保ちながら3時間攪拌し、樹脂固形分80%、数平均分子量2,800、アミン価40mgKOH/gの添加剤No.1を得た。

【0091】

製造例2

反応容器に、「ジェファーミンD-2000」（商品名、ハルツマン社製、ポリエーテルアミン、分子量約2000）1000部、「KBM-403」240部及びエチレングリコールモノブチルエーテル220部を加え、90℃に昇温した。この温度を保ちながら3時間攪拌し、樹脂固形分80%、数平均分子量2,500、アミン価45mgKOH/gの添加剤No.2を得た。

【0092】

水分散体（A₁）の製造：

製造例3

製造例1で得た1735部の添加剤No.1に、酢酸45部、水5170部を加えて水分散し、中和価30、固形分20%の添加剤No.3を得た。

【0093】

製造例 4

製造例 2 で得た 1550 部の添加剤 N o. 2 に、酢酸 40 部、水 4610 部を加えて水分散し、中和価 30 、固形分 20 % の添加剤 N o. 4 を得た。

【0094】

製造例 5

反応容器に、イソプロピルアルコール 320 部を入れ、攪拌しながら還流温度（約 83 ℃）まで昇温した。これに下記モノマー及び重合開始剤の混合物を還流温度下（約 83 ~ 87 ℃）で約 2 時間かけて滴下した。

スチレン 272 部 n-ブチルアクリレート 224 部 2-ヒドロキシエチルアクリレート 80 部 ジメチルアミノエチルメタクリレート 144 部 KMB-503 * 80 部 アゾビスイソブチロニトリル 24 部 ついで、さらに 30 分間攪拌した後 アゾビスジメチロバレロニトリル 8 部 をイソプロピルアルコール 120 部 に溶解した溶液を約 1 時間かけて滴下し、約 1 時間攪拌後、イソプロピルアルコール 320 部 を投入し冷却した。かくして 固形分 51 % 、アミン価 64 、水酸基価 48 、数平均分子量約 20,000 のアクリル共重合体ワニスを得た。

次に、アクリル共重合体ワニス 780 部 に酢酸 6.4 部 を加え、約 30 ℃ で 5 分間攪拌した後、脱イオン水 1156 部 を強く攪拌しながら約 30 分間かけて滴下した。かくして、固形分 20 % の乳白色の固形分 20 の添加剤 N o. 5 を得た。

KMB-503 * : γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業製）。

【0095】

製造例 6 特開2002-294165号公報に従って製造

反応容器に、ケミオール EP-400P（三洋化成工業社製のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、エポキシ当量 297）129.7 部、及びバーサダイム 216（ヘンケル白水社製のダイマー酸、酸価 192）99.6 部とベンジルジメチルアミン 0.6 部とを更に加え、160 ℃ で酸価が 0.5 以下になるまで反応させ、エポキシ当量 2300 であるジエポキシドを得た。

次に、この化合物に、アミン価 255 のアミノポリエーテル（三洋化成社製のジ

エチレントリアミン・プロピレンオキサイド付加物、商品名：AP-10、分子量684) 41.0部を添加し80℃で4時間保温し、数平均分子量27,000の化合物を得た。

別の容器に化合物を261.1部を、50%乳酸12.2部と脱イオン水379.1部の混合液に加えて攪拌し、さらに脱イオン水で調整し、固形分20%の添加剤No.6を得た。

【0096】

製造例7

基体樹脂No.1の製造

温度計、還流冷却器及び攪拌機を備えた内容積2リットルのセパラブルフラスコに50%ホルマリン240g、フェノール55g、98%工業用硫酸101g及びメタキシレン212gを仕込み、84～88℃で4時間反応させる。反応終了後、静置して樹脂相と硫酸水相とを分離した後、樹脂相を3回水洗し、20～30mmHg／120～130℃の条件で20分間未反応メタキシレンをストリッピングして、粘度1050センチポイズ(25℃)のキシレンホルムアルデヒド樹脂1を得た。

別のフラスコに、エピコート828EL(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名、エポキシ樹脂、エポキシ当量190、分子量350)1000g、ビスフェノールA 400g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量750になるまで反応させた。

次に、キシレンホルムアルデヒド樹脂1を300g、ジエタノールアミンを140g及びジエチレントリアミンのケチミン化物を65gを加え120℃で4時間反応させた後、ブチルセロソルブを420g加え、アミン価52、樹脂固形分80%のキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂である基体樹脂No.1を得た。

【0097】

製造例8

基体樹脂No.2の製造

PP-400(三洋化成社製、商品名、ポリプロピレングリコール分子量400)400gにε-カプロラクトン300gを加えて、130℃まで昇温した。その後、テトラブトキシチタン0.01gを加え、170℃に昇温した。この

温度を保ちながら経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応の ϵ -カプロラクトン量を追跡し、反応率が98%以上になった時点で冷却し、変性剤2を得た。

別に、エピコート828EL（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名、エポキシ樹脂 エポキシ当量190 分子量350）1000gにビスフェノールA 400g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量750になるまで反応させた。

その中にノニルフェノール120gを加え、130℃でエポキシ当量1000になるまで反応させた。次いで変性剤2を200g、ジエタノールアミンを95g及びジエチレントリアミンのケチミン化物を65g加え、120℃で4時間反応させた後、ブチルセロソルブ414gを加え、アミン価40、樹脂固形分80%のノニルフェノールを付加したポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂である基体樹脂No.2を得た。

【0098】

製造例9 硬化剤の製造

コスマネートM-200（三井化学株式会社製、商品名、クルドMDI）270gにメチルイソブチルケトン46gを加え70℃に昇温した。ジエチレングリコールモノエチルエーテル46gを加え70℃に昇温した。さらにジエチレングリコールモノエチルエーテル281gをゆっくり加えた後、90℃に昇温した。

この温度を保ちながら、経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネートの吸収がなくなったことを確認することにより、溶剂量を調整し、固形分90%のブロックポリイソシアネートの硬化剤を得た。

【0099】

製造例10 エマルションNo.1の製造例

製造例1で得た80%の重付加体（A）を6.25部（固形分5部）、製造例7で得た80%の基体樹脂を87.5部（固形分70部）、製造例9で得た硬化剤を33.3部（固形分30部）、PP-1000 5部（注1）、及び10%ギ酸8.2部を配合して均一に攪拌した後、脱イオン水 173.8部を強く攪

拌しながら約15分かけて滴下し、固体分34%のカチオン電着塗料用のエマルションNo.1を得た。

【0100】

製造例11～13 エマルションNo.2～4の製造例

表1のような配合にて、エマルションNo.2～4を得た。

【0101】

【表1】

表1 エマルションの配合内容

		製造例10	製造例11	製造例12	製造例13
エマルション		No.1	No.2	No.3	No.4
重付加体(A)	80% 添加剤 No.1	6.25 (5)			
	80% 添加剤 No.2		6.25 (5)		
表面調整剤	PPG-1000 (注1)				5 (5)
基体樹脂(B)	80% 基体樹脂 No.1	87.5 (70)		87.5 (70)	87.5 (70)
	80% 基体樹脂 No.2		87.5 (70)		
硬化剤(C)	90% 硬化剤	33.3 (30)	33.3 (30)	33.3 (30)	33.3 (30)
	10% キ酸	8.2	8.2	8.2	8.2
	脱イオン水	173.8	173.8	165	175
	34% エマルション	309 (105)	309 (105)	294 (100)	309 (105)

【0102】

(注1) PPG-1000：三洋化成社製、商品名、ポリプロピレングリコール。

【0103】

製造例14 顔料分散ペーストの製造

60%の第4級アンモニウム塩型エポキシ樹脂5.83部（固体分3.5部）、チタン白14.5部、カーボンブラック0.3部、体质顔料7.0部、水酸化ビスマス1.0部、有機錫1部、脱イオン水20部を加え、固体分55.0重

量%の顔料分散ペーストを得た。

【0104】

実施例及び比較例

実施例1 カチオン電着塗料No. 1の製造例

34%のカチオン電着塗料用のエマルションNo. 1 309部（固形分105部）に、55%の顔料分散ペースト49.6部（固形分27.3部）、及び脱イオン水173.8部を加え、固形分20%のカチオン電着塗料No. 1を得た。

【0105】

実施例2～4、及び比較例1～4

表2のように配合し、カチオン電着塗料No. 2～No. 8を得た。

【0106】

【表2】

表2 カチオン電着塗料の塗料配合

カチオン電着塗料		実施例1 No.1	実施例2 No.2	実施例3 No.3	実施例4 No.4	比較例1 No.6	比較例2 No.7	比較例3 No.8	比較例4 No.9
塗料 配合	エマルションNo.1	309							
	エマルションNo.2		309						
	エマルションNo.3			294	294	294			
	エマルションNo.4						309		309
	顔料分散ペースト	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	
	脱イオン水	302	302	293	293	293	302	302	276
20% 治		661	661	637	637	637	661	661	619
添加剤	20% 添加剤 No. 3			25 (5)					
	20% 添加剤 No. 4				25 (5)				
	20% 添加剤 No. 5						25 (5)		
	20% 添加剤 No. 6							25 (5)	

【0107】

試験板の作成

上記、実施例及び比較例で得た各カチオン電着塗料中に、パルボンド#3020（日本パーカライジング社製、商品名、リン酸亜鉛処理剤）で化成処理した、0.8×150×70mmの冷延ダル鋼板、及び亜鉛メッキ鋼板を用いて電着塗装を行った。焼き付け温度一時間は170℃-20分間として電気熱風乾燥機を

用いて試験板を得た。

以下の試験条件に従い試験に供した結果を表3に示す。

【0108】

【表3】

表3 試験結果

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
カチオン電着塗料		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
試験 結果	仕上り性（注6）	○	○	○	○	○	○	△	○
	耐ハジキ性（注7）	○	○	○	○	△	○	○	○
	水跡性（注8）	○	○	○	○	△	△	○	△
	シーラー付着性（注9）	○	○	○	○	○	×	○	○
	防食性（注10）	○	○	○	○	○	△	△	△
	塗料安定性（注11）	○	○	○	○	○	△	×	△

【0109】

(注6) 仕上り性：電着塗膜の外板面の表面粗度を、サーフテスト301 (MITUTOYO社製、商品名、表面粗度計) でRa値を測定した。

○は、Raの値が0.25未満

△は、Raの値が0.25～0.35

×は、Raの値が0.35を越えるもの。

【0110】

(注7) 耐油ハジキ性：電着後のウェット板上に、王冠に1mlの機械油を入れたものを置いた。その後、170℃-20分焼き付け塗面の状態を観察した。

○は、ヘコミ、ハジキがなく良好

△は、塗面の一部にヘコミが散見する

×は、塗面の全体にハジキがみられ、素地まで達する。

【0111】

(注8) 水跡性：電着後のウェット板に脱イオン水を1ml滴らし、その後焼き付けた。

○は、水跡がほとんど見えないくらいに仕上がり問題なし

△は、水跡がはっきり確認できる

×は、水跡がはっきり確認でき、仕上がり性の低下が著しい。

【0112】

(注9) シーラ付着性：各試験板の上に、サンスター1065T（サンスター社製、商品名、シーラー）を $6 \times 6 \times 10$ (mm) の幅で塗布し、塗板を垂直に吊るし12時間後のシーラーのづれを測定した。

○は、シーラーのづれがなく、問題なし

△は、シーラーのづれが5 mm以下

×は、塗板からシーラーがびり落ちて落下した。

【0113】

(注10) 防食性：焼き付け温度170℃-20分間で得られた各電着塗板（亜鉛メッキ鋼板の化成処理を使用）に、素地に達するように電着塗膜にナイフでクロスカット傷を入れ、これをJISZ-2371に準じて840時間耐塩水噴霧試験を行い、ナイフ傷からの錆、フクレ幅（片側）の長さを評価した。

○は、錆、フクレ幅が3 mm未満（片側）

△は、錆、フクレ幅が3～4 mm未満（片側）

×は、錆、フクレ幅が4 mmを越えるもの（片側）。

【0114】

(注11) 塗料安定性：ラボポンプを用いて、塗料を30℃にて12時間循環した後、400メッシュ濾過網を用いて濾過残さを測定した。

○は、10 ml/L以下

△は、10～20 mg/L

×は、20 mg/Lを越えるもの。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 カチオン電着塗料に用いた場合に、仕上がり性、耐ハジキ性、水跡性などの塗装作業性、シーラー付着性、防食性、塗料安定性に優れる表面調整剤であって、塗料への練り込み、及び後添加の両方が可能な表面調整剤を見出すこと。

【解決手段】 1. 化合物（a₁）とモノエポキシシラン（a₂）を、両成分のモル比で、化合物（a₁）／モノエポキシシラン（a₂）=1／9～9／1の割合で反応して得られる重付加体（A）を含有するカチオン電着塗料。

2. 重付加体（A）に、固体分1g当りのmg KOH換算で10～100の中和価となるように有機酸を加え、さらに水を加えて分散してなる水分散体（A₁）を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載のカチオン電着塗料。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-106047
受付番号 50300592670
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成15年 4月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 4月10日

次頁無

特願 2003-106047

出願人履歴情報

識別番号 [000001409]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
氏 名 関西ペイント株式会社